

Corr. to US 5, 529, 872

Page 1

L6 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
AN 1994-066756 [09] WPINDEX
DNN N1994-052225 DNC C1994-029959
TI Electrostatic toner contg. polymeric binder and charge stabiliser -
comprises chromium, iron or copper complex of azo dyestuff cpds. from
specified diazo and coupling components for fast high constant charge.
DC A89 E24 G08 P84 S06
IN BECK, K H; DYLLICK-BRENZINGER, R; GRYCHTOL, K; DYLLICKBRENZINGER, R
PA (BADI) BASF AG
CYC 21
PI DE 4227743 A1 19940224 (199409)* 12p G03G009-097
WO 9404962 A1 19940303 (199410) DE 27p G03G009-09
RW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE
W: CA JP KR US
EP 656131 A1 19950607 (199527) DE G03G009-09
R: BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL
US 5529872 A 19960625 (199631) 11p G03G009-097
JP 08500912 W 19960130 (199642) 24p G03G009-097 <--
EP 656131 B1 19971029 (199748) DE 6p G03G009-09
R: BE CH DE ES FR GB IE IT LI NL
DE 59307613 G 19971204 (199803) G03G009-09
ADT DE 4227743 A1 DE 1992-4227743 19920821; WO 9404962 A1 WO 1993-EP2130
19930812; EP 656131 A1 WO 1993-EP2130 19930812, EP 1994-908160 19930812;
US 5529872 A WO 1993-EP2130 19930812, US 1995-381879 19950217; JP 08500912
W WO 1993-EP2130 19930812, JP 1994-505858 19930812; EP 656131 B1 WO
1993-EP2130 19930812, EP 1994-908160 19930812; DE 59307613 G DE
1993-507613 19930812, WO 1993-EP2130 19930812, EP 1994-908160 19930812
FDT EP 656131 A1 Based on WO 9404962; US 5529872 A Based on WO 9404962; JP
08500912 W Based on WO 9404962; EP 656131 B1 Based on WO 9404962; DE
59307613 G Based on EP 656131, Based on WO 9404962
PRAI DE 1992-4227743 19920821
REP 3.Jnl.Ref; DE 2317469; EP 251326; EP 255925; EP 503861; JP 02096180; JP
62129358; JP 63170657
IC ICM G03G009-09; G03G009-097
ICS C09B045-14
AB DE 4227743 A UPAB: 19940418
Electrostatic toner (I) contains a polymeric binder (II), and, as charge
stabiliser, a 1:2-Cr, Fe or Co complex (III) of azo dyestuffs of the
formula D-N=N=K (IV); wherein D = a gp. derived from a diazo component
D-NH2, which = 2-amino-4-nitrophenol (VA) or 2-amino-5-nitrophenol,
2-aminophenol-4-sulphonamide, anthranilic acid (VB) or picramic acid; and
K = a gp. derived from a coupling component K-H, which = beta-naphthol
(VIA), acetoacetanilide or 1-phenyl-3-methylpyrazol-5-one (VIB).
Pref. (III) is a Cr or Fe complex. The amt. of (III) is 0.01-10
(wt.-% w.r.t. (I)). (I) may also contain a colourant.
Pref. suitable (II) include e.g. styrene homopolymers and copolymers
with (meth)acrylate or with butadiene and/or acrylonitrile, (meth)acrylate
homopolymers and copolymers with vinyl chloride or vinyl acetate; PVC;
coPVC/VDC; vinyl chloride/ vinyl acetate copolymers, polyester and epoxide
resins, polyamides, and polyurethanes.
ADVANTAGE - Addn. of (III) gives a favourable electrostatic charging
profile, with fast, high and constant charge.
Dwg.0/0
FS CPI EPI GMPI
FA AB; DCN
MC CPI: A12-L05C2; E21-B02; E21-B04; G06-F05
EPI: S06-A04C1

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-500912

(43)公表日 平成8年(1996)1月30日

(51)Int.Cl.⁹

G 0 3 G 9/097

識別記号

庁内整理番号

F I

0260-2H

G 0 3 G 9/08

3 4 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21)出願番号 特願平6-505858.
(86)(22)出願日 平成5年(1993)8月12日
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)2月20日
(86)国際出願番号 P C T / E P 9 3 / 0 2 1 3 0
(87)国際公開番号 W O 9 4 / 0 4 9 6 2
(87)国際公開日 平成6年(1994)3月3日
(31)優先権主張番号 P 4 2 2 7 7 4 3 . 4
(32)優先日 1992年8月21日
(33)優先権主張国 ドイツ (DE)
(81)指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, JP, KR, US

(71)出願人 ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国 D-67056 ルートヴ
ィヒスハーフェン (番地なし)
(72)発明者 グリッヒトール, クラウス
ドイツ連邦共和国 D-6702 パート デ
ュルクハイム ゼーパッヒャー シュトラ
ーセ 96アー
(72)発明者 ベック, カーリン, ハイドルン
ドイツ連邦共和国 D-6700 ルートヴィ
ッヒスハーフェン ダッケンハイマー シ
ュトラーセ 3
(74)代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電荷安定剤としての金属錯体染料を含有する静電トナー

(57)【要約】

高分子量結合剤を含有し、かつ電荷安定剤として、式：
D-N=N-K〔式中、Dは、2-アミノ-4-ニトロ
フェノール、2-アミノ-5-ニトロフェノール、2-
アミノフェノール-4-スルホン酸アミド、アントラニ
ル酸およびピクラミン酸からなる群に由来するジアゾ成
分：D-NH₂から誘導され、Kは、β-ナフトール、
アセト酢酸アニリドおよび1-フェニル-3-メチルピ
ラゾール-5-オンからなる群に由来するカップリング
成分：K-Hから誘導される〕で示されるアゾ染料の
1：2-クロム-、-鉄-、-コバルト-またはジルコ
ニウム錯体を含有する静電トナー並びに静電トナー中で
の電荷安定剤としての上記金属錯体の使用。

【特許請求の範囲】

1. 静電トナーにおいて、高分子量結合剤を含有し、かつ電荷安定剤として、式： $D-N=N-K$ 〔式中、Dは、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-アミノ-5-ニトロフェノール、2-アミノフェノール-4-スルホン酸アミド、アントラニル酸およびピクラミン酸からなる群に由来するジアゾ成分： $D-NH_2$ から誘導され、Kは、 β -ナフトール、アセト酢酸アニリドおよび1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オンからなる群に由来するカップリング成分： $K-H$ から誘導される〕で示されるアゾ染料の1:2-クロム-、-鉄-、-コバルト-またはジルコニウム錯体を含有することを特徴とする、静電トナー。
2. アゾ染料の1:2-クロム-または鉄錯体を、電荷安定剤として含有する、請求項1に記載の静電トナー。
3. トナーの含量に対して、アゾ染料の1:2-クロム-、-鉄-、-コバルト-またはジルコニウム錯体0.01~10重量%を含有する、請求項1に記載の静電トナー。
4. 付加的に着色剤を含有する、請求項1に記載の静電トナー。
5. 請求項1に記載のアゾ染料の1:2-クロム-、

-鉄-、-コバルト-またはジルコニウム錯体の静電トナー中での電荷安定剤としての使用。

【発明の詳細な説明】**電荷安定剤としての金属錯体染料を含有する静電トナー**

本発明は、高分子量結合剤を含有し、かつ電荷安定剤として、式： $D-N=N-K$ 〔式中、Dは、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-アミノ-5-ニトロフェノール、2-アミノフェノール-4-スルホン酸アミド、アントラニル酸およびピクラミン酸からなる群に由来するジアゾ成分： $D-NH_2$ から誘導され、Kは、 β -ナフトール、アセト酢酸アニリドおよび1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オンからなる群に由来するカップリング成分： $K-H$ から誘導される〕で示されるアゾ染料の1：2-クロム-、-鉄-、-コバルト-またはジルコニウム錯体を含有する新規の静電トナー並びに静電トナー中の電荷安定剤としての上記金属錯体の使用に関する。

静電潜像記録は、トナーが静電画像上で感応的に沈着することによって現像される。電荷安定剤は、トナーの静電電荷を安定させる。このことによって、画像はより強力かつ輪郭が鮮明になる。

この場合、使用された電荷安定剤は多様な要求を充足しなければならない：

— 色の強力な眼に見える画像へと静電潜像を現像す

る能力。

— 支障なく、輪郭が鮮明で均一な画像を得るためのトナー調製物中での若干の分散性。

— 湿分に対する非感応性。

— 高い熱安定性。

米国特許第4623606号明細書、欧州特許出願公開第144377号明細書、同第180655号明細書、同第393479号明細書、特開昭62-1129358号公報または特開平2-236567号公報の記載から、電荷安定剤としてアゾ染料の金属錯体を含有する静電トナーは公知である。

しかしながら、公知技術水準の電荷安定剤は、その要求の側面でしばしば欠点を有していることは明らかである。

従つて、本発明の課題は、有利な使用技術的性質を有する電荷安定剤を含有す

る新規の静電トナーを提供することであった。

これに従って、冒頭で詳細に記載された静電トナーが見出された。

アゾ染料の 1 : 2-クロム、-鉄-またはコバルト錯体とは、好ましくは、非対称性 1 : 2-錯体である。しかしながら、この錯体の合成法に応じて、また更に、約 20 重量%まで、対称性 1 : 2-錯体を添加することができる。このことは、常に、金属錯体染料が 1 工程でランダムな混合錯化によって製造される場合である。

る。

アゾ染料の 1 : 2-ジルコニウム錯体とは、好ましくは対称性 1 : 2-錯体である。

有利な電荷安定剤は、1 : 2-クロム-または-鉄-錯体であり、この場合、1 : 2-クロム錯体は特に傑出している。

通常、静電トナー中の 1 : 2-金属錯体染料の含量は、トナーの重量に対して、0.01 ~ 10 重量%である。

新規の静電トナー中に含有された高分子量結合剤は、自体公知である。通常、該結合剤は熱可塑性であり、かつ 40 ~ 200℃、好ましくは 50 ~ 130℃、殊に 65 ~ 115℃の軟化点を有する。高分子量結合剤の例は、ポリスチロール、スチロールとアクリレートまたはメタクリレートとのコポリマー、スチロールとブタジエンおよび/またはアクリルニトリルとのコポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、アクリレートまたはメタクリレートと、塩化ビニルまたは酢酸ビニルとのコポリマー、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニルとのコポリマー、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミドまたはポリウレタンである。

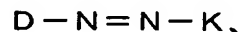
上記の 1 : 2-金属錯体染料および高分子量結合剤に加えて、本発明によるトナーは、公知の量の着色剤、磁気により引きつけられ得る材料、蠟および流展剤を

含有することができる。

この着色剤は、有機染料または顔料、例えばニグロシン、アニリンブルー、2,9-ジメチルキナクリドン、C. I. ディスパースレッド (Disperse Red) 15 (C. I. 6010)、C. I. ソルベントレッド (Solvent Red) 19 (C. I. 26050)、C. I. ピグメントブルー (Pigment Blue) 15 (C. I. 74160)、C. I. ピグメントブルー22 (C. I. 69810) または C. I. ソルベントイエロー (Solvent Yellow) 16 (C. I. 12700) または無機顔料、例えばカーボンブラック、赤鉛、黄色の酸化鉛またはクロム黄色である。一般に、トナー中に存在する着色剤の量は、トナーの重量に対して15重量%を上廻らない。

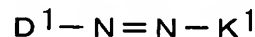
磁気により引きつけられ得る材料は、例えば鉄、ニッケル、酸化クロム、酸化鉄または式： $MeFe_2O_4$ 〔式中、Meは、二価の金属、例えば鉄、コバルト、亜鉛、ニッケルまたはマンガンを表わす〕で示されるフェライトであってよい。

1:2-金属錯体染料は、自体公知の方法により得ることができる。例えば、先ず、式：



〔式中、DおよびKは、上記の意味を有する〕で示されるアゾ染料およびクロム塩、鉄塩、コバルト塩またはジルコニウム塩（例えば、それぞれ、塩化物または

硫化物またはジルコニウム塩の場合には相応するジルコニル化合物）から1:1-金属錯体を製造し、引続き、該金属錯体を、式：



〔式中、 D^1 および K^1 は、それぞれDおよびKの意味を有し、この場合、クロム錯体、鉄錯体またはコバルト錯体の場合には、好ましくは少なくとも1つの基の対D/ D^1 またはK/ K^1 は、互いに異なっている〕で示されるアゾ染料と反応させて1/2-錯体にすることができる。

既に、上に記載されているが、しかし、1:2-金属錯体を、染料： $D-N=N-K$ および $D^1-N=N-K^1$ と、クロム塩、鉄塩、コバルト塩またはジルコニウム塩との1工程の反応によって製造することも可能である。

本発明によるトナーは、常法により、例えば混練機中で成分を混合混合し、引

続き粉碎することによって製造されるかまたは高分子量結合剤または高分子量結合剤の混合物を溶解し、引続き 1 つまたはそれ以上の 1 : 2 - 金属錯体染料を微粉碎し並びに溶融された樹脂中で前記の目的のための公知の混合機および混練機の使用下に使用する場合には別の添加剤を微粉碎し、引続き溶融液を冷却して固体の塊に変え、最終的にこの固体の塊を粉碎して望ましい粒度（通常、0.1 ~ 50 μm ）の粒子することによって製造される。また、

高分子量結合剤および電荷安定剤を共通の溶剤中に溶解し、かつ別の添加剤をこの溶液中に添加することも可能である。こうして、この溶液は、液状トナーとして使用することができる。

あるいはまた、この液体を自体公知の方法で噴霧乾燥させるかまたは溶剤を蒸発させ、固体残分を粉碎して望ましい粒度の粒子にすることもできる。

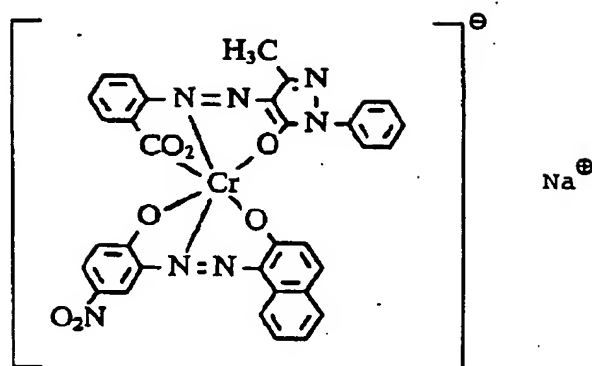
更に、電荷安定剤として、使用された 1 : 2 - 金属錯体を溶解せず、高分子量結合剤の溶液中で微細に分散させることもできる。こうして得られたトナー調製物を、次に、例えば米国特許第 4 2 6 5 9 9 0 号明細書の記載により、ゼログラフィック画像記録系で使用する事ができる。

上記の 1 : 2 - クロム - 、 - 鉄 - 、 - コバルト - またはジルコニウム錯体は、有利な電荷安定剤である。該電荷安定剤は、通常、冒頭で要求された要求の側面を充足し、かつ該電荷安定剤がトナー調製物への添加の際に、前記トナー調製物に、1 つの有利な静電氣的帯電特性を付与することによって特に顕著であり、即ち、トナーは、迅速かつ高度に帯電することができる。更に、本発明による電荷安定剤は、電荷を高い水準で一定に保持されるようにする。

以下の実施例は、本発明を詳細に説明するものである

A) 錯体染料の製造

例 H 1



エチレングリコール 300 ml 中に、90℃で、4-ニトロ-2-アミノフェノールおよびβ-ナフトールからなるアゾ染料 90 g を入れた。この後、塩化クロム(III)-六水和物 79.5 g を入念に散布し、その結果、塊状物は形成されなかった。145～155℃に加熱し、かつ水を留去した。前記温度で6時間保持した。引続き、一晚冷間攪拌し、吸引濾過し、かつエタノールで洗浄した。収量：乾燥した赤色の染料(1:1-錯体) 110 g。

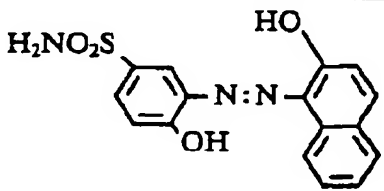
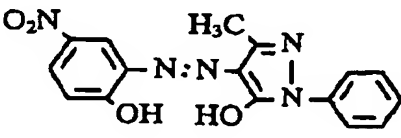
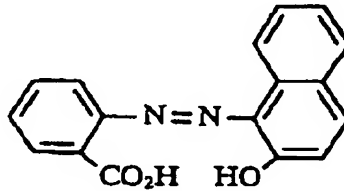
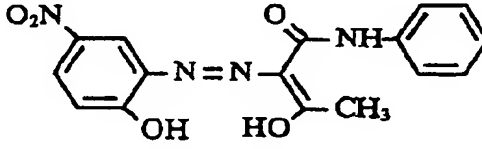
前記の 1:1-クロム錯体 28 g を、N-メチルピロリジン-2-オン 10 ml 中に 79～80℃で入れた。引続き、アントラニル酸と 1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オンとからなるアゾ染料 20 g を添加した。この pH 値を、2N の苛性ソーダ溶液 20 ml で 7～8 に調節した。クロマトグラフィーにより追跡された反応の完結後に、水で稀釈し、吸引濾過し、水で洗浄して電解質不含にし、かつ乾燥させた。

上記の式の褐色の染料 33 g が得られた。

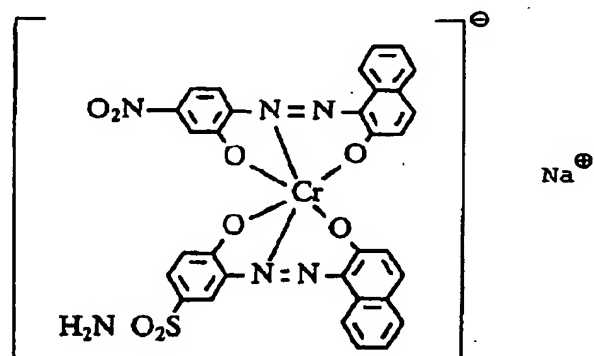
水酸化ナトリウムの代わりに同様に有利な結果を伴う以下の塩基：水酸化カリウム、水酸化リチウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、トリデシルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミンまたはトリエタノールアミンを使用することができる。

同様に良好な染料は、アントラニル酸と 1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オンとからなるアゾ染料の代わりに、第 1 表中に記載されたアゾ染料が使用される場合に得られる。

第1表

例 No.	アゾ染料	色
H2		黒色
H3		褐色
H4		褐色
H5		褐色

例 H 6



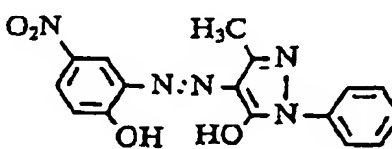
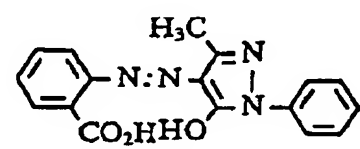
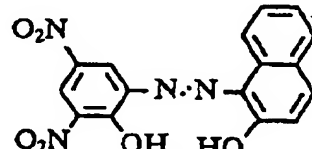
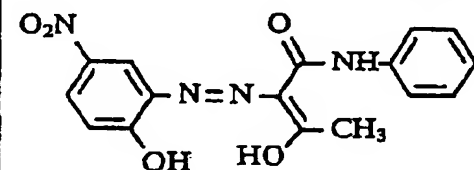
2-アミノ-5-ニトロフェノールとβ-ナフトールとからなるアゾ染料15

5 g を、エチレングリコール 1000 ml 中で塩化クロム (III) - 六水和物 134 g と一緒に 120 ~ 130 °C で、薄層クロマトグラフィーによりもはや出発染料が確認できなくなるまで攪拌した。水 2000 ml 中に注ぎ込み、かつ食塩 300 g を添加した。吸引濾過および乾燥後に青色の 1 : 1 - クロム錯体染料 182 g が得られた。

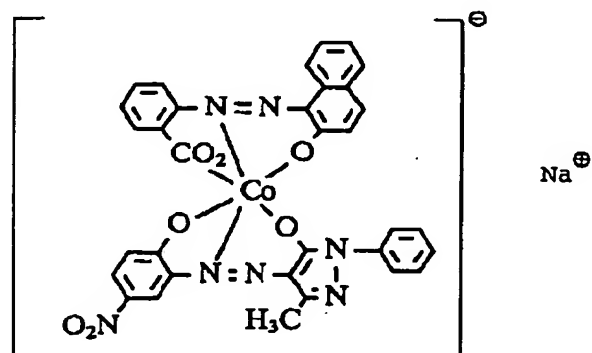
前記 1 : 1 - クロム錯体 11 g を、N - メチルピロリジノン 80 ml および水 10 ml 中に pH 値 10 で溶解した。2 - アミノフェノール - 4 - スルホン酸アミドと β - ナフトールとからなるアゾ染料 10 g を添加し、100 °C に昇温させた。前記温度で、薄層クロマトグラム中に一様な青色の点が形成されるまで保持した。水で希釈し、吸引濾過し、かつ乾燥させた。収量 : 上記の染料 19.6 g
更に、1 : 2 - 金属錯体染料は、同じ 1 : 1 - クロ

ム錯体および第 2 表中に記載されたアゾ染料を用いて得られる。

第2表

例 No.	アゾ染料	色
H7		褐色
H8		緑色
H9		灰青色
H10		オリーブ色

例 H11



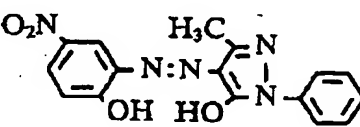
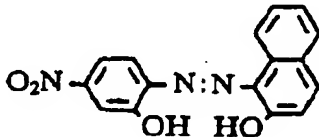
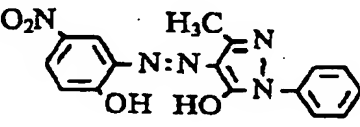
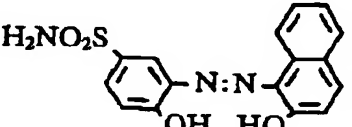
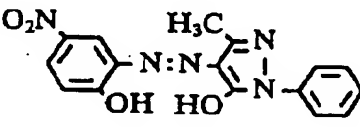
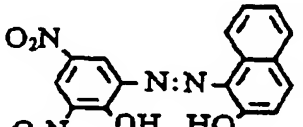
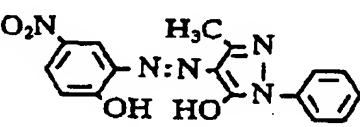
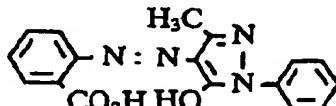
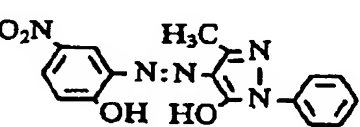
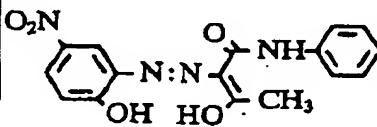
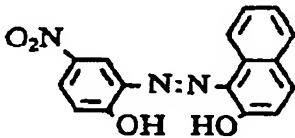
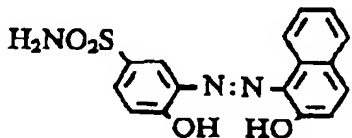
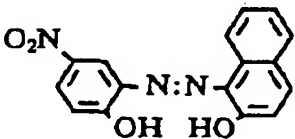
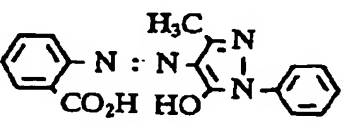
アントラニル酸とβ-ナフトールとからなるアゾ染料9gおよび2-アミノ-4-ニトロフェノールと1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オンとから

なるアゾ染料 10.3 g を、N-メチルピロリジン-2-オン 300 ml 中に溶解した。PH 値を、苛性ソーダ溶液で 8~9 に調節し、かつ 70~80℃ に加熱した。次に、塩化コバルト (II) -六水和物 6 g を散布し、かつ 1 時間 70℃ で攪拌した。暖かい溶液を濾過し、かつ該溶液を、水 1000 ml 中の食塩 150 g の溶液中に流入させた。希塩酸で 3~4 の PH 値に調節し、引続き、吸引濾過し、かつ乾燥させた。本質的には上記の式に当てはまるが、しかし、更に、それぞれ使用されたアゾ染料の対称性の 1 : 2-錯体の僅少量を含有する褐色の粉末 21.9 g が得られた。

同様の方法で、以下の第 3 表に記載されたランダムな混合錯体得られる。

第 3 表

例 N o .	アゾ染料 1	アゾ染料 2	色
H12			褐色
H13			灰色
H14			褐色
H15			褐色
H16			オリーブ 色
H17			褐色
H18			褐色

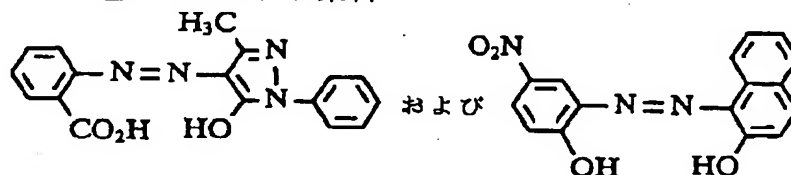
例 N o .	アゾ染料 1	アゾ染料 2	色
H19			褐色
H20			赤褐色
H21			褐色
H22			オレンジ色
H23			オレンジ色
H24			赤褐色
H25			褐色

例 N o .	アゾ染料 1	アゾ染料 2	色
H26			褐色
H27			褐色
H28			緑色
H29			すみれ色
H30			褐色
H31			褐色
H32			オリーブ色

例 No.	アゾ染料 1	アゾ染料 2	色
H33			褐色
H34			オレンジ色

例 H35

エタノールアミン塩としてのアゾ染料：



の 1 : 2 - 鉄錯体

アントラニル酸と 1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オンとからなるアゾ染料 16 g および 2-アミノ-4-ニトロフェノールと β -ナフトールとからなるアゾ染料 15.4 g に、エチレングリコール 200 ml 中で硫酸鉄 (II) 14 g を添加した。引続き、100℃でエタノールアミン 12 g を滴加し、かつ 5 時間 100℃で、双方のアゾ染料がクロマトグラフィーによりもはや検出されなくなるまで攪拌した。

冷却後に、水 2000 ml 中に注ぎ込み、PH 値を

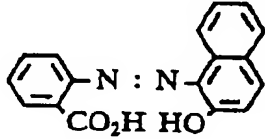
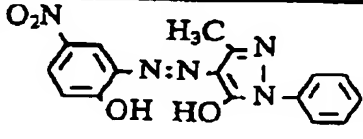
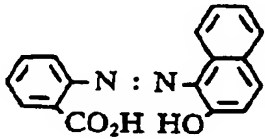
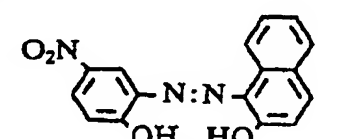
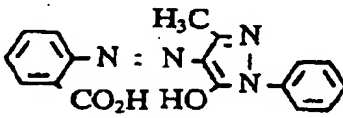
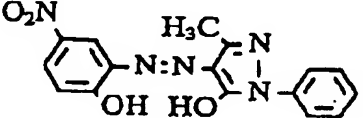
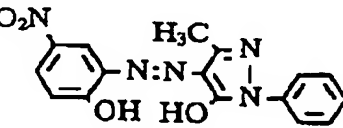
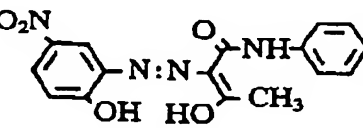
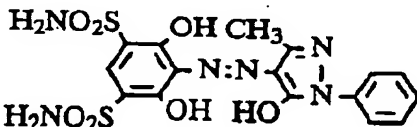
6.5 に調節し、2 時間攪拌し、吸引濾過し、水で洗浄し、かつ乾燥させた。

オリーブブラウン色の粉末 35 g が得られた。例 H1 中に記載された塩基を使用する場合に、同様に重要な生成物が得られた。

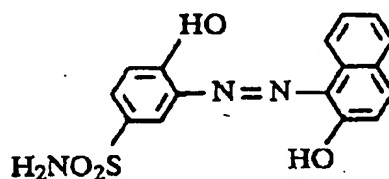
この染料は、反応媒体としての水または N-メチルピロリジン-2-オン中でも製造することができる。

同様の方法で、以下の第 4 表に記載された褐色の鉄錯体を得られる。

第 4 表

例 N o .	アゾ染料 1	アゾ染料 2
H36		
H37		
H38		
H39		
H40		アゾ染料 1 (対象性の 1 : 2 - 錯体)

例 H 4 1



(1 : 2 ジルコニウム錯体)

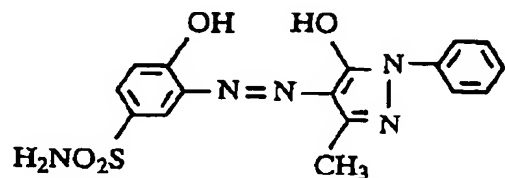
エチレングリコーノレ 600ml 中に、1-ヒドロキシ-2-アミノベンゾール-4-スルホン酸アミドとβ-ナフトールとからなるアゾ染料 33g および塩化ジルコニル 40g を入れた。この後、135℃に加熱し、かつ 4 時間前記温度で後攪拌し、この場合、薄層クロマトグラフィーにより出発物質はもはや検出で

きなかった。冷却後に、水3000mlおよび濃塩酸30ml中に流入させた。

10分間後攪拌し、酢酸ナトリウム（無水）で4.3のpH値に調節した。引き続き、吸引濾過し、かつ乾燥させた。

赤色の粉末44gが得られた。

例 H42



(1:2 ジルコニウム錯体)

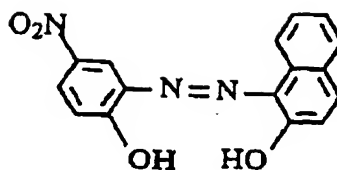
エチレングリコール750ml中に、1-ヒドロキシー-2-アミノベンゾール-4-スルホン酸アミドと

1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オンとからなるアゾ染料45gおよび塩化ジルコニル40gを入れた。150℃に加熱し、この場合、清澄な溶液が生じた。この温度を5時間～保持し、引き続き、一晚室温で後攪拌した。この染料は、一部沈殿した。酢酸ナトリウム水溶液を用いる希釈によって、この染料を6.3のpH値で完全に沈殿させた。吸引濾過後に、水で洗浄し、かつ乾燥させた。赤色の粉末75gが得られた。

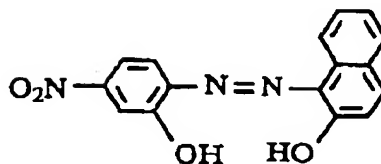
同様の方法で、以下のアゾ染料を得ることができる。

例 No.

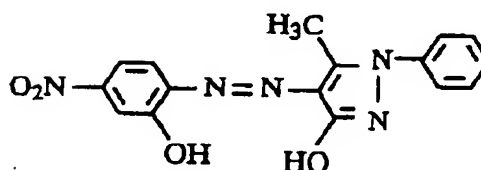
H43



H44



H45



B) 使用

使用例を、樹脂と本発明による電荷安定剤とからなる着色剤不含のトナーを用いて実施した。

1. トナーの製造例 A1

キシロール 100 ml 中の架橋していないスチロール/ブチルアクリレート樹脂 10 g の溶液中に、室温で、例 H1 からの染料 0.2 g を入れ、引続き、凍結乾燥させた。引続き、粉碎し、かつ篩別によって 50 μm の平均粒度を有するトナー粒子を得た。

例 A2

ミキサー中で、架橋していないスチロール/ブチルアクリレート樹脂 10 g および例 H1 からの染料 0.2 g を強力に混合し、120℃で混練し、押出し、かつ粉碎した。篩別によって 50 μm の平均粒度を有するトナー粒子を得た。

例 A3

p-キシロール 100 ml 中の線状で架橋していないポリエステル樹脂 10 g の溶液中に、室温で、例 H40 からの化合物 0.2 g を入れ、引続き、凍結乾燥させた。引続き、粉碎し、かつ篩別によって 50 μm の平均粒度のトナー粒子を得た。

例 A 4

ミキサー中で、線状で架橋していないポリエステル樹脂 10 g および例 H 4 O からの化合物 O. 2 g を強力に混合し、120°C で混練し、押出し、かつ粉碎した。篩別によって、50 μ m の平均粒度のトナー粒子を得た。

I 1. 顕色剤の製造および試験

顕色剤の製造のために、100 μ m の平均粒度を有する鋼キャリアー 99 重量% とトナー 1 重量% とを正確に計量し、以下に詳細に定められた時間、回転台の上で活性化した。この後、顕色剤の静電氣的電荷を定めた。活性化された顕色剤約 5 g を市販の q/m メーター (Firma Epping GmbH, Neufahrn) 中で、電位計と電氣的に接続されたハード・ブロー・オフ・セル (hard-blow-off-Zelle) 中に充填した。測定セル中で使用された篩のメッシュの大きさは、例のためには 63 μ m であった。

従って、トナーができるだけ完全に吹き出されるが、キャリアーは測定セル中に留まることが保証された。強力な空気流 (4000 cm^3 /分) および同時の吸引濾過によって、トナーをほぼ完全にキャリアー粒子から除去し、この場合、キャリアー粒子は測定セル中に留めた。キャリアーの電荷を電位計により記録した。これは、マイナスの符号だけを有するトナー粒子の電荷の総計に相応していた。従って、q/m の値の計算のためには、マイナスの符号を有する q の総計を使用した。測定セルの再計量によって、吹き出されたトナーの質量を測定し、このことから、静電氣的電荷 q/m を計算した。

トナーについて測定された電荷は、以下の第 5 表にまとめられている。

第5表

例 No.	例からの 化合物	トナーの 調製★	次の活性時間後の電荷			
			10分間	30分間	60分間	120分間
			[$\mu\text{C/g}$]			
A1	H1	G	- 15,9	- 18,1	- 17,3	- 17,3
A2	H1	K	- 11,2	- 11,2	- 10,6	- 10,2
A3	H41	G	- 11,8	- 11,6	- 13,3	- 13,7
A4	H41	K	- 10,4	- 10,0	- 9,8	- 10,0
A5	H8	G	- 15,4	- 18,9	- 18,7	- 16,7
A6	H12	G	- 18,4	- 20,8	- 19,5	- 17,9
A7	H22	G	- 16,9	- 19,8	- 18,6	- 20,4
A8	H27	G	- 15,1	- 17,7	- 18,7	- 19,8
A9	H28	G	- 15,0	- 15,0	- 14,8	- 14,7
A10	H28	K	- 9,4	- 7,8	- 6,5	- 5,9
A11	H38	G	- 16,3	- 16,3	- 17,6	- 16,9
A12	H38	K	- 11,1	- 11,5	- 11,7	- 11,2
A13	H42	G	- 10,7	- 10,9	- 11,7	- 13,0
A14	H43	G	- 12,4	- 11,2	- 11,1	- 11,4

★ トナーの調製を、例A1（表中に“G”で記載されている）に記載の凍結乾燥によってかまたは例A2（表中に“K”で記載されている）に記載の樹脂の軟化点を上回る温度での混練によっておこなった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int. Cl. ⁵ G03G9/09; G03G9/097		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
Int. Cl. ⁵ G03G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,2 317 469 (CANON) 11 October 1973 see page 16, paragraph 3; claim 4 -----	1-5
X	EP,A,0 251 326 (CANON) 7 January 1988 see page 11, line 7 - line 23; claims 1,2,11 -----	1-5
X	EP,A,0 255 925 (NIPPON KAYAKU K.K.) 17 February 1988 see example 6 -----	1-5
P,X	EP,A,0 503 861 (CANON) 16 September 1992 see page 10, line 5 - line 20; claims 13-15 ----- -/-	1,3-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, rec, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 October 1993 (15.10.93)		Date of mailing of the international search report 10 January 1994 (10.01.94)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 93/02130

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN volume 11, No. 357 (C-458) (2804) 20 November 1987 & JP,A,62 129 358 (HODOGAYA) 11 June 1987 see abstract -----	1-5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN volume 12, No. 441 (P-789) (3288) 21st November 1988 & JP,A,63 170 657 (CANON) 14 July 1988 see abstract -----	1-5
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN volume 14, No. 301 (P-1069) (4244) 28 June 1990 & JP,A,20 96 180 (MITA) 6 April 1990 see abstract -----	1

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

**EP 9302130
SA 78065**

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 15/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2317469	11-10-73	JP-C- 855212	14-04-77
		JP-A- 48101939	21-12-73
		JP-B- 51028232	18-08-76
		GB-A- 1427760	10-03-76
EP-A-0251326	07-01-88	JP-A- 63011952	19-01-88
		US-A- 4873185	10-10-89
EP-A-0255925	17-02-88	JP-A- 63038959	19-02-88
		DE-A- 3784116	25-03-93
		US-A- 4824751	25-04-89
EP-A-0503861	16-09-92	JP-A- 5066608	19-03-93

EPO JOURNAL 1993

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

フロントページの続き

(72)発明者 ディリック・ブレンツィンガー、ライナー
ドイツ連邦共和国 D-6940 ヴァインハ
イム ヴァインハイマー シュトラーセ
44